

Translation of the claim of DE 43 25 849 A1:

A flame-retardant equipped poly (lactid acid) comprising to each 100 weight parts poly (lactic acid) 5 to 100 weight parts of a metal oxide, a phosphate, or a guanidinium salt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 43 25 849 A 1

⑤1 Int. Cl. 6:
C08 L 67/04
C 08 K 5/31
C 09 K 21/00
// C08K 3/22,3/32

⑳ Aktenzeichen: P 43 25 849.2
㉔ Anmeldetag: 31. 7. 93
㉕ Offenlegungstag: 2. 2. 95

DE 43 25 849 A 1

㉚ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉛ Erfinder:
Sterzel, Hans-Josef, Dr., 67125
Dannstadt-Schauernheim, DE

⑤4 Flammwidrig ausgerüstetes Polylactid und Copolylactid

⑤7 Flammhemmend ausgerüstetes Polylactid, enthaltend auf
jeweils 100 Gewichtsteile Polylactid 5 bis 100 Gewichtsteile
eines Metalloxids oder Metalloxidhydrats, Phosphats oder
eines Guanidiniumsalzes.

DE 43 25 849 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNESDRUCKEREI 11. 94 408 085/428

4/31

Beschreibung

Polylactid wird durch ringöffnende Polymerisation des cyclischen Lactids hergestellt. Ausgehend von L-Lactid, D-Lactid oder DL-Lactid erhält man Poly-L-Lactid, Poly-D-Lactid oder Poly-DL-Lactid. Während der Polymerisation kommt es nicht zu einer Inversion am optisch aktiven C-Atom, wodurch die Taktizität erhalten bleibt. Poly-L- und Poly-D-Lactid können unter entsprechenden Verarbeitungsbedingungen, speziell durch kurzes Halten im Temperaturbereich von 100–200°C als teilkristalline Polymere mit einer Glaserweichungstemperatur von 50–55°C und einem Kristallitschmelzpunkt von 175°C erhalten werden. Durch Zumischen von DL- oder DD-Lactid oder von DL- oder LL-Lactid zu D-Lactid werden durch die ringöffnende Polymerisation Copolymere mit erniedrigter Kristallisationsgeschwindigkeit und erniedrigtem kristallinen Anteil erhalten. Der Schmelzpunkt sinkt ab, die Glaserweichungstemperatur bleibt jedoch erhalten. Möchte man jedoch die Glaserweichungstemperatur absenken, so führt man eine Copolymerisation mit dem cyclischen Glykolid durch. Das homopolymere Polyglykolid weist eine Glaserweichungstemperatur von 20–25°C auf. Durch Copolymerisation entsprechender Anteile von Lactid und Glykolid läßt sich die Glastemperatur des Copolymeren demnach zwischen 20–25°C bis 50–55°C einstellen.

Durch Blockcopolymerisation mit längerkettigen cyclischen Lactonen, insbesondere epsilon-Caprolacton erhält man sehr zähe, schlagfeste Lactidcopolymere, die sich durch einen kaum erniedrigten Schmelzbereich auszeichnen.

Aufgrund der ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften, der Ressourcenschonung, der Kompostierbarkeit sowie der hohen Hydrolysestabilität unterhalb 50°C hat Polylactid ein hohes Anwendungspotential. Es läßt sich überall dort einsetzen, wo bereits bisher technische Kunststoffe angewendet werden, z. B. für Gehäuse oder als Funktionsteile in Maschinenbau, Apparatebau, Elektrotechnik, Elektronik und Konsumgüterindustrie. Die Anwendung wird nur eingeschränkt durch die schlechtere Bewitterungsbeständigkeit. Überall dort jedoch, wo Außenbewitterung oder UV-Licht kein Problem darstellt, sind die Teile dauerbeständig. Ein weiterer Vorteil von Polylactid ist seine ausgezeichnete Kriechstromfestigkeit, die darin begründet ist, daß bei thermischer Belastung keine nichtflüchtigen aromatischen, die elektrische Leitfähigkeit reduzierenden Abbauprodukte gebildet werden.

Bereits nicht ausgerüstetes Polylactid zeigt im Vergleich zu üblichen technischen Kunststoffen vorteilhafte Eigenschaften im Brandfall: Aufgrund des hohen Sauerstoffgehalts (ca. 44%) ist die Verbrennungswärme nahezu um die Hälfte geringer als bei üblichen Kunststoffen. Polylactid brennt deshalb mit niedrigerer Flammtemperatur als andere Kunststoffe. Die Flamme ist kaum sichtbar. Polylactid brennt auch ohne Rauchbildung und entwickelt keine hustenreizenden Brandgase. Bis zur Ausbildung einer selbständig brennenden Flamme muß wesentlich länger beflammt werden als beispielsweise im Falle von Polypropylen oder Polystyrol.

Aufgabe der Erfindung war es, die an sich schon günstigen Brandeigenschaften durch den Einsatz flammhemmender Additive soweit zu verbessern, daß derart ausgerüstetes Polylactid nach dem Brandverhalten nach UL 94-VO eingestuft werden kann.

Selbstverständlich steht zur Lösung dieser Aufgabe eine große Anzahl kommerzieller Flammenschutzmittel wie halogenierte längerkettige Alkane, halogenierte cycloaliphatische Verbindungen, bromierte Diphenyle und Diphenylether, bromierte Polycarbonate, aliphatische und aromatische Phosphorverbindungen zur Verfügung. Unter der Voraussetzung der Entsorgung durch Kompostierung verbietet sich jedoch der Einsatz derartiger Flammenschutzmittel.

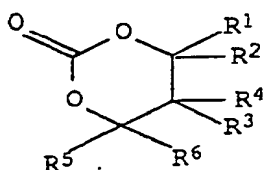
Es wurde nun gefunden, daß sich Polylactid in der gewünschten Weise flammhemmend ausrüsten läßt, wenn jeweils 100 Gewichtsteile Polylactid mit 5 bis 100 Gewichtsteilen eines Metalloxids oder -hydrats wie Aluminiumoxidtrihydrat (oder Aluminiumhydroxid), Magnesiumhydroxid oder eines Phosphats wie Ammoniumpolyphosphat vermischt werden.

Als flammhemmende Mittel sind außerdem Guanidiniumsalze geeignet wie Guanidiniumphosphat, Guanidiniumsulfat oder Guanidiniumcarbonat. Der Guanidinanteil zerfällt während der Kompostierung in Ammoniak und Harnstoff, die weiter bakteriell abgebaut werden. Es können beliebige Mischungen der genannten flammhemmenden Mittel eingesetzt werden.

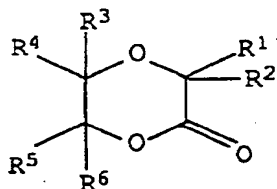
Die Korngröße der flammhemmenden Mittel sollte z. B. bei 0,5 bis 100 µm, vorzugsweise 2 bis 20 µm liegen. Vor dem Einmischen werden die Mittel zur Entfernung von anhaftendem Wasser zweckmäßig bei bis zu 180°C und eventuell vermindertem Druck (also unter 1 bar absolut) getrocknet. Die Einarbeitung in das Polylactid erfolgt nach üblichen Verfahren. So ist es günstig, das oder die flammhemmenden Mittel in eine Schmelze des Polylactids einzumischen, wobei einem Extruder zunächst trockenes Polylactid, gegebenenfalls unter Argon, bei 190 bis 210°C zugeführt wird und stromabwärts über eine weitere Öffnung im Extrudergehäuse das flammhemmende Mittel zudosiert wird. Dabei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, eine starke Abkühlung der Schmelze dadurch zu vermeiden, daß die anorganischen Pulver, beispielsweise mittels eines geheizten Förderaggregats, auf Temperaturen von 150 bis 180°C vorgeheizt werden.

Zur Herstellung kleinerer Mengen flammwidrig ausgerüsteten Polylactids, z. B. für Prüfwerte ist es auch möglich, Polylactid im 2- bis 10fachen ihres Volumens in Chloroform bei Raumtemperatur zu lösen, die gewünschte Menge an Flammschutzmittel in die Lösung einzumischen und sodann das Lösungsmittel durch Verdampfen, beispielsweise mittels eines Rotationsverdampfers zu entfernen.

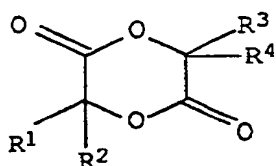
Bei den eingesetzten Polylactiden handelt es sich vorzugsweise um Poly-L-Lactid oder Poly-D-Lactid. Copolymere Lactide sind nur insoweit von Interesse, wenn sie noch Schmelzpunkte oberhalb 150°C aufweisen, also nur bis ca. 5 Mol.-% Comonomereinheiten. Comonomere sind 1,3-Dioxan-2-one der Struktur



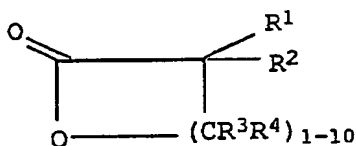
1,4-Dioxan-2-one der Struktur



weitere Lactide der Struktur



oder Lactone der Struktur



In den angeführten Strukturformeln können die Reste R^1 bis R^6 gleich oder verschieden sein und Wasserstoff, eine verzweigte oder unverzweigte Alkyl-, Alkylen- oder Alkingruppe mit 1 bis 12, bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen enthalten, die gegebenenfalls durch Halogene, Hydroxigruppen, Alkoxygruppen, Formylgruppen, Acrylgruppen, Amino, Alkylamino, Dialkylamino oder Cycloalkylgruppen substituiert sind.

Die homo- oder copolymeren Lactide werden nach dem Stand der Technik ringöffnend ausgehend von der Monomerschmelze bei Temperaturen von 180°C bis 230°C hergestellt. Als Polymerisationskatalysatoren sind BF_3 -Etherat, Titanalkoholate sowie weitere Mangan-, Zink-, Zinn-, Blei-Antimon oder Aluminiumverbindungen einsetzbar. Am häufigsten werden Zinn-II-Verbindungen als carbonsaure Salze verwendet. Bevorzugt werden Zinn-II-octoat oder Zinn-II-ethyl-2-hexanoat in Konzentrationen von 10^{-6} bis 10^{-3} Mol pro Mol Monomermischung eingesetzt.

Beispiele

Zur Demonstration der Wirkung wird Poly-L-Lactid mit einer inhärenten Viskosität von 1,59 (100 ml/g), gemessen als 0,1%ige Lösung in Chloroform bei 25°C , eingesetzt. Die flammhemmenden Mittel werden einge-mischt, indem jeweils 50 g Additiv in 300 ml Chloroform bei 25 bis 50°C suspendiert werden und in dieser Suspension 75 bis 100 g Poly-L-Lactid gelöst werden. Danach wird das Chloroform soweit in einem Rotationsverdampfer abgezogen, bis die Masse gerade noch fließfähig ist. Sie wird sodann in eine mit Polytetrafluorethylen beschichtete Schale gegossen und das restliche Chloroform bei Temperaturen bis 100°C in einem Vakuum-trockenschrank abgezogen. Das Material wird mit Trockeneis abgekühlt und in einer Messermühle granuliert, getrocknet und mittels einer Matrize in einer Presse bei 200°C Prüfstäbe der Abmessungen 1,58 mm (1/16 Zoll) \times 12,7 mm \times 127 mm hergestellt. Die Prüfstäbe werden senkrecht eingespannt und nach der Vorschrift UL 94 der Underwriter's Laboratories geprüft und eingestuft.

Ergebnisse

Bsp. Nr.	Zusammensetzung des Prüfstabs		Einstufung nach UL 94
	[Gew.-% Additiv]	[Gew.-% Poly-L-Lactid]	
1 (Vgl.versuch)	ohne	100	V 2 bis HB
1	40 Al-Oxidhydrat	60	V 0
2	35 Mg-Hydroxid	65	V 0
3	35 Ammoniumpolyphosphat	65	V 0
4	40 Guanidiniumphosphat	60	V 0
5	40 Guanidiniumsulfat	60	V 0
6	35 Guanidiniumcarbonat	65	V 0

Patentanspruch

Flammhemmend ausgerüstetes Polylactid enthaltend auf jeweils 100 Gewichtsteile Polylactid 5 bis 100 Gewichtsteile eines Metalloxids oder Metalloxidhydrats, Phosphats oder eines Guanidiniumsalzes.